

## STAR POLYMER AND POLYELECTROLYTE

**Publication number:** JP2002226513 (A)

**Publication date:** 2002-08-14

**Inventor(s):** MURAMOTO HIROO

**Applicant(s):** NIPPON SODA CO

**Classification:**

- **international:** *C08G65/28; C08F8/00; H01B1/06; H01M6/18; H01M10/40; C08G65/00; C08F8/00; H01B1/06; H01M6/18; H01M10/36; (IPC1-7): H01M6/18; H01M10/40; C08F8/00; C08G65/28; H01B1/06*

- **European:**

**Application number:** JP20010355838 20011121

**Priority number(s):** JP20010355838 20011121; JP20000354199 20001121

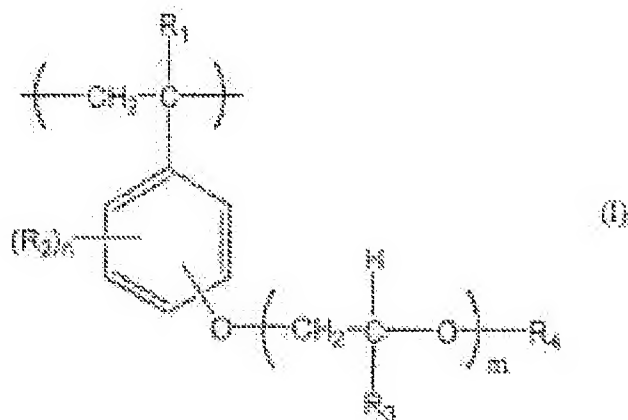
**Also published as:**

 JP4116788 (B2)

### Abstract of JP 2002226513 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new star polymer used for a polymer solid electrolyte suitable for a lithium battery and a polyelectrolyte composed of the star polymer and a lithium salt, having high ionic conductivity and excellent in moldability.

**SOLUTION:** This star polymer is a star-shaped block copolymer comprising a central nucleus and an arm part (A) composed of a polymer chain extended from the central nucleus and characterized in that the arm part (A) comprises the polymer chain (A1) having a recurring unit represented by general formula (I) (wherein, R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> denote each H or methyl; R<sub>2</sub> denotes H or a 1-6C alkyl; R<sub>4</sub> denotes H, an alkyl, an aryl, an acyl or silyl; n denotes 0, 1 or 2; and m denotes an integer of 1-50) and the central nucleus is prepared by crosslinking a polyfunctional compound having a polymerizable double bond.; The polyelectrolyte is composed of a composite material of the star polymer and the lithium salt.



.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-226513  
(P2002-226513A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 0 0 5
C 0 8 G 65/28		C 0 8 G 65/28	4 J 1 0 0
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 G 3 0 1
// H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	E 5 H 0 2 4
10/40		10/40	B 5 H 0 2 9
		審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁)	
(21)出願番号	特願2001-355838(P2001-355838)		
(22)出願日	平成13年11月21日(2001. 11. 21)		
(31)優先権主張番号	特願2000-354199(P2000-354199)		
(32)優先日	平成12年11月21日(2000. 11. 21)		
(33)優先権主張国	日本 ( J P )		
(71)出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号		
(72)発明者	村本 博雄 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内		
(74)代理人	100108419 弁理士 大石 治仁		
</			

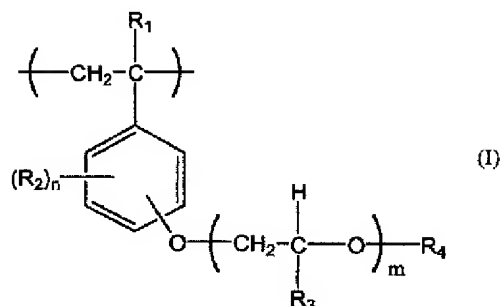
(54)【発明の名称】 スターポリマーおよび高分子電解質

(57)【要約】

【課題】リチウム電池に好適な高分子固体電解質に使用される新規スターポリマー、及び該スターポリマー及びリチウム塩からなり、イオン伝導率が高く、成形性に優れた高分子電解質を提供する。

【解決手段】中心核と、該中心核より伸びるポリマー鎖からなるアーム部(A)を有する星型ブロック共重合体であって、前記アーム部(A)は、一般式(I)

【化1】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>

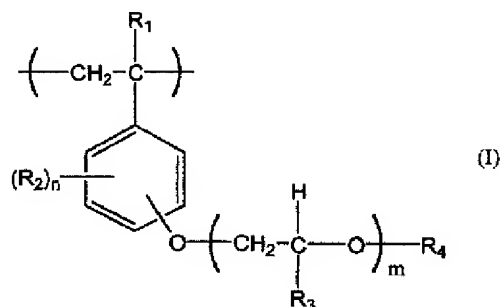
は水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又はシリル基を表し、nは0、1又は2を表し、mは1～50の整数を表す。)で表される繰り返し単位を有するポリマー鎖(A1)を含み、前記中心核が重合可能な二重結合を有する多官能性化合物が架橋してなるポリマーからなるスターポリマー、及び該スターポリマーとリチウム塩との複合物からなる高分子電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】中心核と、該中心核より伸びるポリマー鎖からなるアーム部(A)を有するスターポリマーであって、

前記アーム部(A)は、一般式(I)

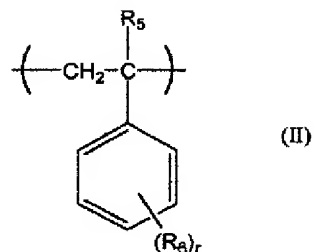
【化1】



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子又はC1～C6のアルキル基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又はシリル基を表し、nは0、1又は2を表す。nが2の場合、R<sub>2</sub>は同一又は相異なっているもよい。また、mは1～50の整数を表す。)で表される繰返し単位を有するポリマー鎖(A1)を含むことを特徴とするスターポリマー。

【請求項2】前記ポリマー鎖(A1)は、前記一般式(I)及び一般式(II)

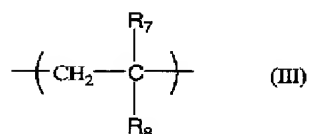
【化2】



(式中、R<sub>5</sub>は水素原子又はメチル基を表し、R<sub>6</sub>は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表し、rは0、1又は2を表す。rが2の場合、R<sub>6</sub>は同一又は相異なっているもよい。)で表される繰返し単位を有する共重合体からなる請求項1記載のスターポリマー。

【請求項3】前記ポリマー鎖(A1)は、前記一般式(I)及び一般式(III)

【化3】



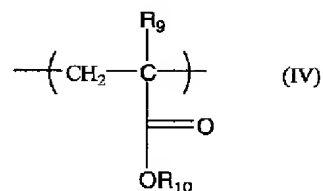
(式中、R<sub>7</sub>は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表し、R<sub>8</sub>は、式：-CH=CH<sub>2</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)=C

H<sub>2</sub>又は-CO<sub>2</sub>R' (R'はC1～C6のアルキル基を表す。)で表される基を表す。)で表される繰返し単位を有する共重合体からなる請求項1記載のスターポリマー。

【請求項4】前記ポリマー鎖(A1)は、前記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で表される繰返し単位を有する共重合体からなる請求項1記載のスターポリマー。

【請求項5】前記アーム部は、ポリマー鎖(A1)と、一般式(IV)

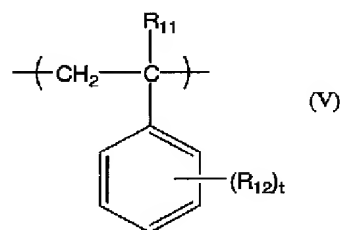
【化4】



(式中、R<sub>9</sub>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>10</sub>は、水素原子、C1～C12のアルキル基、置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基を有するアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又はヘテロ環基を表す。)で表される繰返し単位(A21)を有するポリマー鎖(A2)とを有する請求項1～4のいずれかに記載のスターポリマー

【請求項6】前記ポリマー鎖(A2)は、前記繰返し単位(A21)及び一般式(V)

【化5】



(式中、R<sub>11</sub>は、水素原子、メチル基又は置換基を有してもよいアリール基を表し、R<sub>12</sub>は、C1～C6のアルキル基又はOR<sub>13</sub>基(R<sub>13</sub>は、水素原子、C1～C6のアルキル基又は酸分解脱離基を表し、tは0又は1～3の整数を表す。tが2以上の場合、R<sub>12</sub>は同一又は相異なっているもよい。)で表される繰返し単位(A22)を有する請求項5記載のスターポリマー。

【請求項7】前記ポリマー鎖(A2)は、中心核より順に(A22)-(A21)型にブロック共重合してなる請求項6記載のスターポリマー。

【請求項8】前記アーム部(A)を構成するポリマー鎖の数平均分子量が1,000～100,000である請求項1～7のいずれかに記載のスターポリマー。

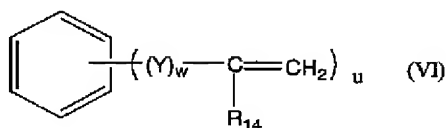
【請求項9】前記中心核は、多官能性カップリング剤が

架橋してなる請求項1～8のいずれかに記載のスターポリマー。

【請求項10】前記多官能性カップリング剤は、1分子あたり少なくとも二つの重合性二重結合を有する化合物である請求項9記載のスターポリマー。

【請求項11】前記多官能性カップリング剤は、一般式(VI)

【化6】



〔式中、 $R_{14}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $Y$ は酸素原子、イオウ原子、 $r_1 r_2 N$  ( $r_1$ 及び $r_2$ はそれぞれ独立して、水素原子、 $C1 \sim C6$ のアルキル基、アルコキシカルボニル基を表す。)、置換基を有していてもよいメチレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、 $C(r_3 r_4)O$ 、 $C(r_5 r_6)S$ 、 $C(r_7 r_8)N$  ( $r_9$ )、 $OC(r_{10} r_{11})$ 、 $SC(r_{12} r_{13})$ 、 $N(r_{14})C(r_{15} r_{16})$ 、 $OCO$ 又は $CO_2CH_3$ を表し、 $r_3 \sim r_{16}$ はそれぞれ独立して、 $C1 \sim C6$ のアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。 $w$ は0、1又は2を表し、 $w$ が2の場合、 $Y$ は同一又は相異なっているもよい。また、 $u$ は2又は3を表し、この場合、 $Y$ 、 $R_9$ 及び $W$ は同一又は相異なっているもよい。〕で表される化合物である請求項10記載のスターポリマー。

【請求項12】数平均分子量が20,000～500,000である請求項1～11のいずれかに記載のスターポリマー。

【請求項13】前記スターポリマーは、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )が、1.00～1.50の範囲にある請求項1～12のいずれかに記載のスターポリマー。

【請求項14】請求項1～13のいずれかに記載のスターポリマーの1種又は2種以上と、リチウム塩の1種又は2種以上との複合物からなる高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中心核とアルケニルフェノール系単重合体又は共重合体をポリマー鎖とするアーム部とからなり、側鎖にアルキレンオキサイドユニットを有するスターポリマー、及び該スターポリマーとリチウム塩との複合物からなる高分子電解質に関する。

【0002】

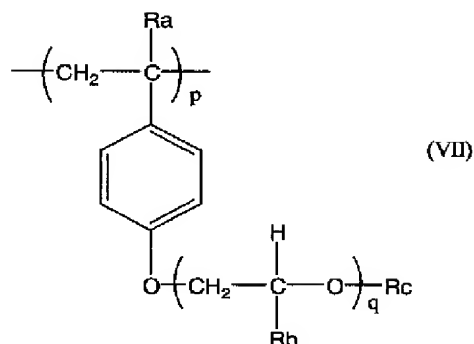
【従来の技術】近年のマイクロエレクトロニクス化の進展は、メモリーバックアップ電源に代表されるように、電池の機器内収納、素子、回路との一体化に伴って、電

池の小型化、薄型化、軽量化が望まれている。しかし、液体電解質を使用する電池では、電極と電極との接触を防止するため電極間にセパレーターが必要であるため、電池の小型化、薄型化に制約があるほか、液漏れの心配や使用温度範囲が狭い等の問題がある。

【0003】これらの問題に対して、電解液を固体化する方法として高分子電解質を用いる試みがなされている。これまでに、かかる高分子固体電解質として、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリフォスファゼンとリチウム塩とを組み合わせを用いた系が報告されている。また、特公平5-74195号公報には、下記一般式(VII)

【0004】

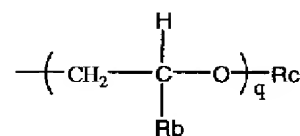
【化7】



【0005】(式中、 $R_a$ 、 $R_b$ はそれぞれ水素原子、メチル基等を表し、 $R_c$ はアルキル基、アリール基等を表す。 $p$ は1～45の整数であり、 $q$ は正整数を表す。また式中の

【0006】

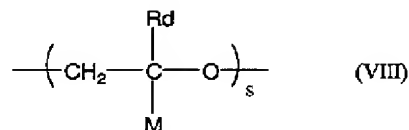
【化8】



【0007】で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上2000未満である。)で表される繰返し単位からなる少なくとも1種の重合体のブロック鎖Aと、一般式(VIII)

【0008】

【化9】



【0009】(ここに、 $R_d$ は水素原子、メチル基等を表し、 $M$ は式： $-CH=CH_2$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-COOCH_3$ 又は $-COOC_2H_5$ で表される基、

フェニル基又は置換フェニル基を表し、sは正整数を表す。)で表される繰返し単位からなる少なくとも1種の重合体のブロック鎖Bとから構成されるブロックグラフト共重合体のリチウム塩との複合物を、電解質として内蔵してなるリチウム電池が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの高分子電解質を用いるリチウム電池は、(i)イオン伝導率が十分でない、(ii)強度が不十分である、(iii)成形性に乏しい、(iv)電極に対して不安定である等の問題点を有している。そのため、放電特性面で満足できるものではなく、また、経時的に性能低下が大きく、電池寿命にも難があった。

【0011】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、高分子電解質に好適に使用される新規スターポリマー、及び該スターポリマー及びリチウム塩からなり、イオン伝導率が高く、成形性に優れた高分子電解質を提供することを課題とする。

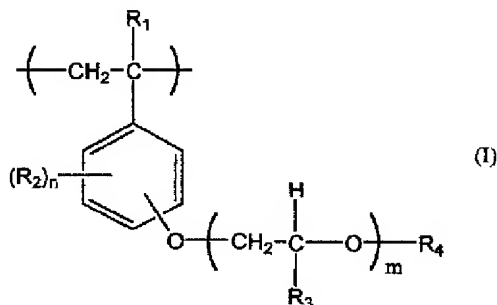
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、中心核と該中心核より伸びるアーム部(A)からなり、その側鎖にアルキレンオキシドユニットを有するスターポリマーをリチウム塩との複合物とすることにより、イオン伝導率が高く、成形性のよい高分子固体電解質を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は第1に、中心核と、該中心核より伸びるポリマー鎖からなるアーム部(A)を有するスターポリマーであって、前記アーム部(A)は、一般式(I)

【0014】

【化10】



【0015】(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子又はC1～C6のアルキル基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又はシリル基を表し、nは0、1又は2を表す。nが2の場合、R<sub>2</sub>は同一又は相異なっているいてもよい。また、mは1～50の整数を表す。)で表される繰返し単位を有するポリマー鎖(A1)を含むことを特徴とするスターポリマーを提供す

る。

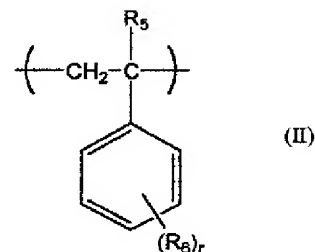
【0016】本発明のスターポリマーにおいては、前記ポリマー鎖(A1)は、次の(a)～(d)のいずれかであるのが好ましい。

(a) 前記一般式(I)で表される繰返し単位からなるホモポリマー。

(b) 前記一般式(I)及び一般式(II)

【0017】

【化11】

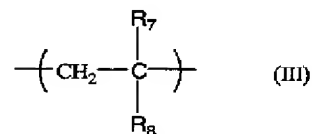


【0018】(式中、R<sub>5</sub>は水素原子又はメチル基を表し、R<sub>6</sub>は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表し、rは0、1又は2を表す。rが2の場合、R<sub>6</sub>は同一又は相異なっているいてもよい。)で表される繰返し単位を有する共重合体。

(c) 前記一般式(I)及び一般式(III)

【0019】

【化12】



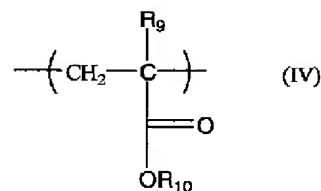
【0020】(式中、R<sub>7</sub>は水素原子又はC1～C6のアルキル基を表し、R<sub>8</sub>は、式：-CH=CH<sub>2</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>又は-CO<sub>2</sub>R' (R'はC1～C6のアルキル基を表す。)で表される基を表す。)で表される繰返し単位を有する共重合体。

(d) 前記一般式(I)、一般式(III)及び一般式(IV)で表される繰返し単位を有する共重合体。

【0021】本発明のスターポリマーにおいて、アーム部は、ポリマー鎖(A1)と、一般式(IV)

【0022】

【化13】



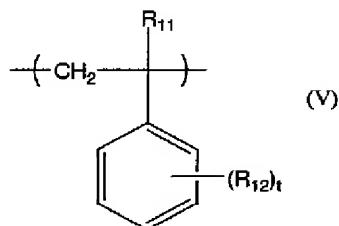
(式中、R<sub>9</sub>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>10</sub>は、水素原子、C1～C12のアルキル基、置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素

基、置換基を有してもよいC 3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基を有するアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又はヘテロ環基を表す。)で表される繰返し単位(A 21)を有するポリマー鎖(A 2)とを有していてもよい。

【0023】この場合において、前記ポリマー鎖(A 2)は、前記繰返し単位(A 21)及び一般式(V)

【0024】

【化14】



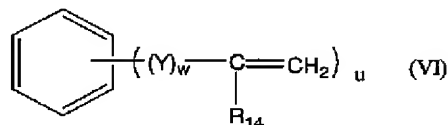
【0025】(式中、R<sub>11</sub>は、水素原子、メチル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、R<sub>12</sub>は、C 1～C 6のアルキル基又はOR<sub>13</sub>基(R<sub>13</sub>は、水素原子、C 1～C 6のアルキル基又は酸分解脱離基を表し、tは0又は1～3の整数を表す。tが2以上の場合、R<sub>12</sub>は同一又は相異なってもよい。)で表される繰返し単位(A 22)を有していてもよく、中心核より順に(A 22)－(A 21)型にブロック共重合してなるのが好ましい。

【0026】本発明のスターポリマーとしては、アーム部(A)を構成するポリマー鎖の数平均分子量は1, 000～100, 000であるものが好ましい。

【0027】本発明のスターポリマーは、その中心核が多官能性カップリング剤が架橋してなるのが好ましい。この場合において、前記多官能性カップリング剤としては、1分子あたり少なくとも二つの重合性二重結合を有する化合物であるのが好ましく、一般式(VI)

【0028】

【化15】



【0029】〔式中、R<sub>14</sub>は、水素原子又はメチル基を表し、Yは酸素原子、イオウ原子、r<sub>1</sub>r<sub>2</sub>N (r<sub>1</sub>及びr<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、C 1～C 6のアルキル基、アルコキシカルボニル基を表す。)、置換基を有していてもよいメチレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、C (r<sub>3</sub>r<sub>4</sub>) O、C (r<sub>5</sub>r<sub>6</sub>) S、C (r<sub>7</sub>r<sub>8</sub>) N (r<sub>9</sub>)、OC (r<sub>10</sub>r<sub>11</sub>)、SC (r<sub>12</sub>r<sub>13</sub>)、N (r<sub>14</sub>) C (r<sub>15</sub>r<sub>16</sub>)、OCO又はCO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>を表し、r<sub>3</sub>～r<sub>16</sub>はそれぞれ独立して、C 1～C 6のアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル

基を表す。wは0、1又は2を表し、wが2の場合、Yは同一又は相異なってもよい。また、uは2又は3を表し、この場合、Y、R<sub>9</sub>及びWは同一又は相異なってもよい。〕で表される化合物であるのがより好ましい。

【0030】また、本発明のスターポリマーは、数平均分子量が20, 000～500, 000であるのが好ましい。

【0031】本発明は第2に、本発明のスターポリマーの1種又は2種以上と、リチウム塩の1種又は2種以上との複合物からなる高分子電解質を提供する。

【0032】本発明によれば、イオン伝導率が高く、成形性のよい高分子固体電解質に好適なスターポリマー及び高分子電解質が提供される。また、本発明の高分子電解質を用いることにより、高性能かつ長寿命なリチウム電池を製造することができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

1) 本発明のスターポリマー

本発明のスターポリマーは、中心核と、該中心核に少なくとも前記一般式(I)で表される繰返し単位を有するポリマー鎖(A 1)を含有するアーム部を有する。

【0034】本発明のスターポリマーのポリマー鎖(A 1)は、次の①～④のいずれかからなるのが好ましい。  
①前記一般式(I)で表される繰返し単位からなるホモポリマー。

一般式(I)で表される繰返し単位中、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>は、水素原子、又はメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基等のC 1～C 6のアルキル基を表す。R<sub>4</sub>は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等のアルキル基；アセチル、プロピオニル、フェニルアセチル、ベンゾイル、4-クロロベンゾイル、4-メチルベンゾイル等のアシル基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、t-ブチルジメチルシリル等のシリル基；等を表す。nは0、1又は2を表し、nが2の場合、R<sub>2</sub>は同一又は相異なってもよい。mは1～50の整数を表す。

【0035】②前記一般式(I)で表される繰返し単位及び一般式(II)で表される繰返し単位を有する共重合体。

前記一般式(II)で表される繰返し単位中、R<sub>5</sub>は水素原子又はメチル基を表す。R<sub>6</sub>は、水素原子、又はメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基等のC 1～C 6のアルキル基を表し、rは0、1又は2を表す。rが2の場合、R<sub>6</sub>は同一又は相異なってもよい。また、これらの置換基の置換位置は特に制限されない。

【0036】③前記一般式(I)及び一般式(III)で表される繰返し単位を有する共重合体。

前記一般式(III)で表される繰返し単位中、 $R_7$ は、水素原子；又はメチル基、エチル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基等のC1～C6のアルキル基；を表す。 $R_8$ は、式： $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、又は $-\text{CO}_2\text{R}'$ を表す。ここで、 $\text{R}'$ は、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル基等のC1～C6のアルキル基を表す。

【0037】④前記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で表される繰返し単位を有する共重合体。

【0038】上記②、③及び④の場合、一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰返し単位の結合順序や共重合の様式等に特に制限はないが、ブロック共重合体であるのが好ましい。

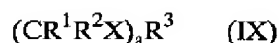
【0039】本発明のスターポリマーのアーム部(A)を構成するポリマー(アームポリマー)鎖の数平均分子量は特に限定されず、1,000～100,000の範囲を具体的に例示することができる。

【0040】本発明のスターポリマーの中心核としては、多官能性カップリング剤が重合架橋した構造を有する中心核が好ましい。多官能性カップリング剤としては3官能以上の化合物が好ましいが、2官能の化合物であっても、重合体を形成して3官能以上の化合物を形成することができる場合は、使用することができる。

【0041】上記多官能性カップリング剤としては、例えば、ジビニル芳香族化合物、トリビニル芳香族化合物等の一般式(VI)で表される化合物、ジエポキシド、ジケトン、ジアルデヒド及び一般式(IX)

【0042】

【化16】



【0043】で表される化合物(式中、Xは、ハロゲン原子、C1～C6のアルコキシ基及び炭素数2～6のアシルオキシ基からなる群より選択される置換基を表す。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ、水素原子又はC1～C6の1価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^3$ は、 $a$ 個の置換基( $\text{CR}^1\text{R}^2\text{X}$ )を有することができる多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表す。 $a$ は3～6のいずれかの整数を表す。)を挙げることができる。

【0044】上記一般式(IX)において、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基又はC2～C6のアシルオキシ基を表す。ここで、ハロゲン原子としては、例えば、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。C1～C6のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -又はイソプロポキシ基等を挙げることができる。また、C2～C6のアシルオキシ基としては、例えば、アセチル

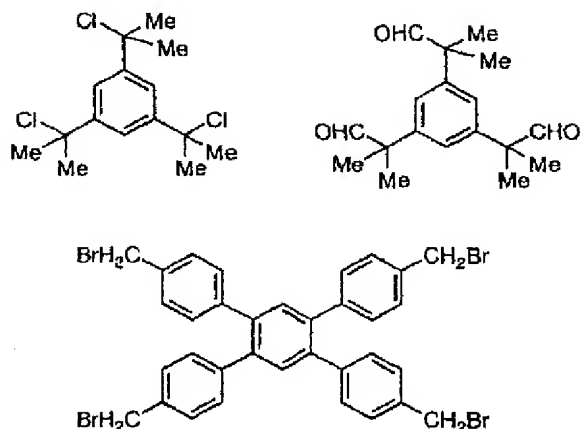
オキシ基、プロピオニルオキシ基等を挙げることができる。

【0045】 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は相異なって、水素原子又はC1～C6の1価の炭化水素基を表す。上記C1～C6の1価の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基等を挙げることができる。また、 $\text{R}^3$ は、 $a$ 個の置換基( $\text{CR}^1\text{R}^2\text{X}$ )を有することができる多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表し、 $a$ は3～6のいずれかの整数を表す。

【0046】一般式(IX)で表される化合物として、下記化学式で表される化合物を具体的に例示することができる。

【0047】

【化17】



【0048】上記ジビニル芳香族化合物としては、例えば、1,3-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、1,2-ジイソプロペニルベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、1,3-ジビニルナフタレン、1,8-ジビニルナフタレン、2,4-ジビニルビフェニル、1,2-ジビニル-3,4-ジメチルベンゼン、1,3-ジビニル-4,5,8-トリブチルナフタレン、2,2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピルビフェニル等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0049】かかるジビニル芳香族化合物として、例えば、エチルビニルベンゼン等との混合物として通常市販されているものであっても、上記ジビニル芳香族化合物が主たる成分であればそのまま使用することが可能であり、また必要に応じて精製して純度を高めて用いてもよい。さらに、スチレン等の他の重合可能な二重結合芳香族化合物等を混合して使用することもでき、この場合、スチレンの混合比率は、ジビニル芳香族化合物等と混合して架橋重合した中心核を形成することができれば、特に限定されないが、1～50重量%、好ましくは5～20重量%の範囲である。

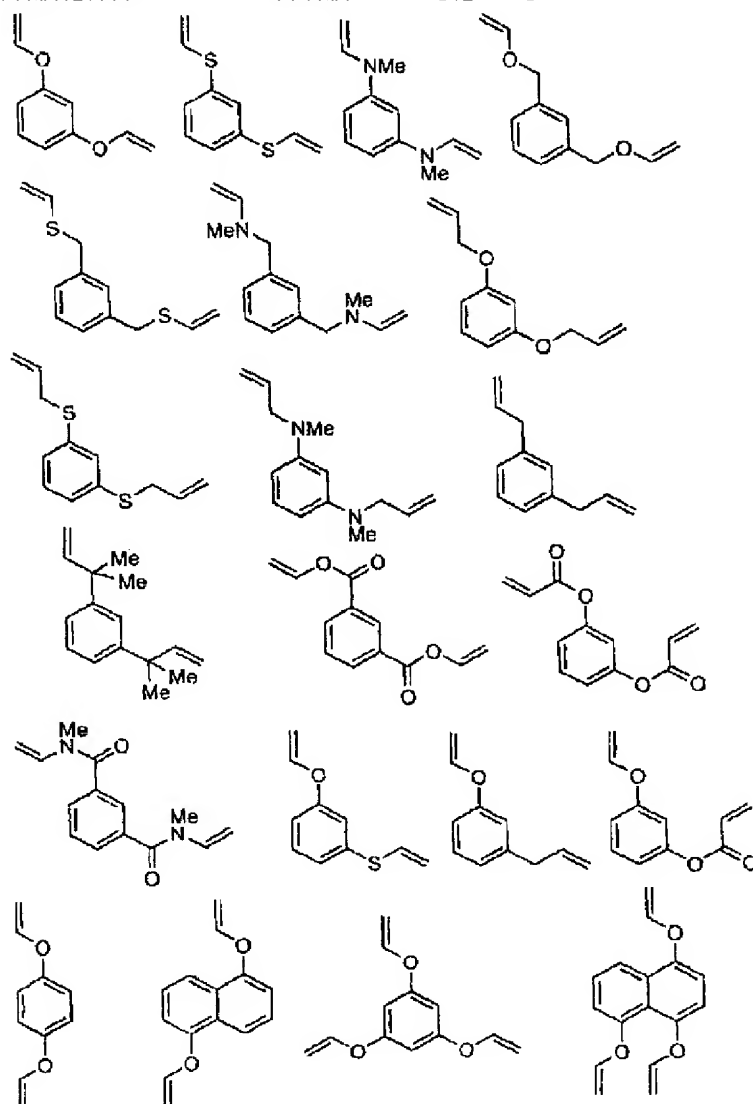
【0050】トリビニル芳香族化合物としては、例えば、1, 2, 4-トリビニルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルナフタレン、3, 5, 4'-トリビニルビフェニル、1, 5, 6-トリビニル-3, 7-ジエチルナフタレン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0051】ジビニル芳香族化合物やトリビニル芳香族

化合物として、ビニル基と芳香環の間に、スペーサーを設けた化合物群をさらに好ましく例示することができる。より具体的には、下記式に示す化合物を例示することができ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】

【化18】



【0053】ジエポキシドとしては特に限定されず、例えば、シクロヘキサジエポキシド、1, 4-ペンタンジエポキシド、1, 5-ヘキサジエポキシド等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0054】ジケトンとしては特に限定されず、例えば、2, 4-ヘキサジエポキシド、2, 5-ヘキサジエポキシド、2, 6-ヘプタジエポキシド等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

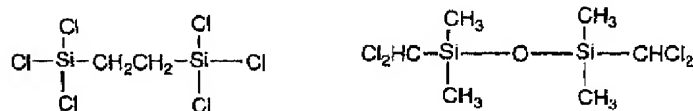
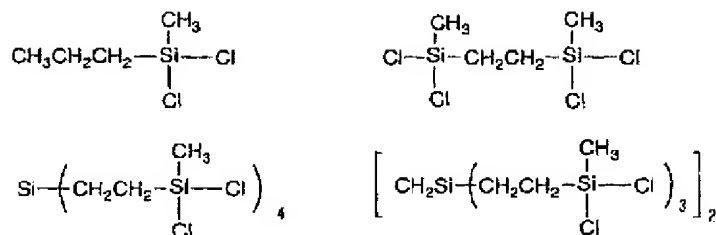
【0055】ジアルデヒドとしては特に限定されず、例えば、1, 4-ブタンジアル、1, 5-ペンタンジアル、1, 6-ヘキサジアル等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】また、上記多官能性カップリング剤として、下記式からなるシラン化合物等より選択される少なくとも1種の化合物を用いることもできる。

【0057】

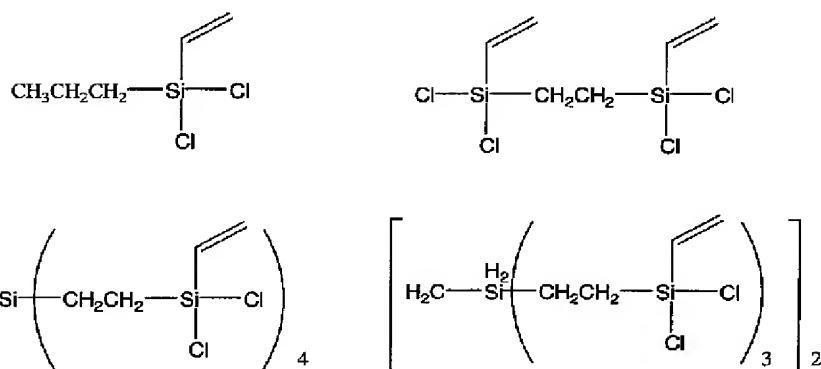
【化19】





【0058】

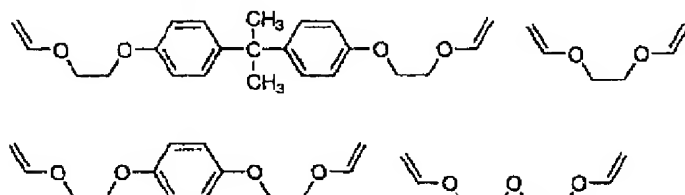
【化20】



【0059】また、下記化学式で表される化合物を多官能性カップリング剤として使用することもできる。

【0060】

【化21】

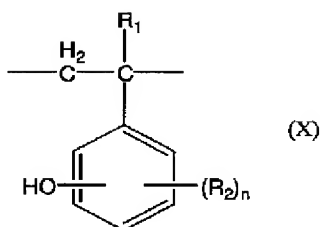


【0061】2) スターポリマーの製造

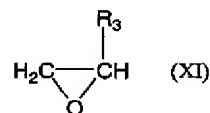
本発明に用いられるポリマー鎖(A1)を含むアーム部(A)を有するスターポリマーは、例えば、分子内に、一般式(X)

【0062】

【化22】



【0063】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $n$ は前記と同じ意味を表す。)で表される繰り返し単位を有するスターポリマー(以下、「スターポリマー(X)」と略す。)の有機溶媒溶液に塩基を反応させて、スターポリマー(X)の側鎖の水酸基をカルバニオン化し、これに一般式(XI)



【0065】(式中、 $\text{R}_3$ は前記と同じ意味を表す。)で表されるアルキレンオキシド(以下、「アルキレンオキシド(XI)」と略す。)を加えて、グラフト鎖を成長させることによって製造することができる。

【0066】スターポリマー(X)の側鎖の水酸基のカルバニオン化は、これを濃度1~30重量%、好ましくは1~10重量%の有機溶媒溶液に、塩基又は塩基の有機溶媒溶液を-20℃~50℃で滴下し、0℃~30℃で数時間攪拌することにより行うことができる。

【0067】用いられる塩基としては、例えば、式： $\text{R}-\text{M}'$ (ここで、 $\text{R}$ は、 $\text{t}$ -ブチルエーテル、 $n$ -ブチル、ジフェニルエチレン、ベンジル、ナフタレン又はク

ミル基等を表し、M' はナトリウム、カリウム、セシウム原子を表す。) で表される有機アルカリ金属等が挙げられる。より具体的には、カリウム、セシウム、ナフタレンカリウム、ジフェニルエチレンカリウム、ベンジルカリウム、クミルカリウム、ナフタレンナトリウム、クミルセシウム等を用いることができる。

【0068】塩基の使用量は、後述する原料となるスターポリマー(X)中に含まれるフェノール性水酸基1モルに対し、0.1モル～10モル、好ましくは0.5モル～3モルの範囲である。

【0069】反応に用いることのできる有機溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン等のエーテル類；等のほか、アニソール、ヘキサメチルホスホリアミド等のアニオン重合において通常使用される有機溶媒を挙げることができ、これらは1種単独又は2種以上の混合溶媒として使用することができる。

【0070】カルバニオンの生成は、例えば、反応生成物をトリメチルシリルクロライドとを反応させた後、メタノール中で沈殿、精製後、乾燥して得られた試料を、<sup>1</sup>H-NMRによってヒドロキシル基の消滅、及びトリメチルシリル基の増加量を測定することにより確認することができる。

【0071】次に、カルバニオン化したスターポリマー(X)に、アルキレンオキサイド(XI)を蒸気状あるいは液状で加える。反応は、通常0～80℃で1～48時間かけて行われる。用いられるアルキレンオキサイド(XI)としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等が挙げられる。

【0072】反応終了後、反応液に、例えば、塩酸、硫酸、酢酸等の酸類；式： $R_4-X'$  ( $R_4$ は前記と同じ意味を表し、 $X'$  はハロゲン原子を表す。) で表されるハライド類を添加することにより反応を停止させる。式： $R_4-X'$  で示される化合物としては、例えば、メチルプロマイド、ベンジルクロライド等のハロゲン化物；トリメチルシリルクロライド、n-ブチルジメチルシリルクロライド等のシリル化合物；アセチルクロライド、ベンゾイルクロライド等の酸ハライド類；等が挙げられる。

【0073】反応液をn-ヘキサン等の有機溶媒中に注ぐと沈殿が生じ、沈殿物をろ取し、乾燥することにより目的物を単離することができる。得られたスターポリマーのキャラクタリゼーションは、膜浸透圧計で数平均分子量を測定し、赤外線吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMRで構造や組成を決定し、その結果からグラフト鎖の長さ、数を決定することができる。また、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)で目的物が単離できているか否かの判断と分子量分布を推測することがで

きる。

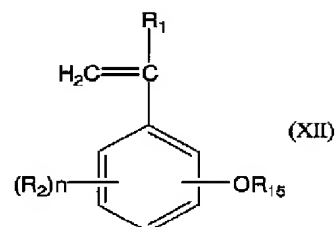
【0074】以上のようにして得られるスターポリマーは、数平均分子量が20,000～500,000の範囲にあるのが好ましい。

【0075】3) スターポリマー(X)

出発原料となるスターポリマー(X)は、①アニオン重合開始剤を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(XII)

【0076】

【化24】



【0077】で表される化合物(以下、「化合物(XI I)」という)を単独重合させた後、あるいは化合物(XII)と共重合可能な化合物と共重合させた後、さらに多官能性カップリング剤を共重合させ、フェノール性水酸基の保護基( $R_{15}$ )を脱離させる方法や、②アニオン重合開始剤を重合開始剤とするアニオン重合法により、化合物(XII)を単独重合させた後、多官能性カップリング剤を共重合させ、さらにアニオン重合可能な化合物を共重合させ、フェノール性水酸基の保護基( $R_{15}$ )を脱離させる方法により得ることができるものであれば、特に制限されるものではない。スターポリマー(X)は、具体的には、特願2000-261074号記載の方法により製造することができる。

【0078】前記一般式(XII)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及びnは前記と同じ意味を表し、 $R_{15}$ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリフェニルメチル基、トリメチルシリル基、2-(トリメチルシリル)エトキシ基、n-ブチルジメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、n-ブチルカルボニル基、n-ブチルカルボニルメチル基等の酸分解・脱離基等を表す。また、OR<sub>15</sub>基はアルケニル基に対し、p-位であるのが特に好ましい。

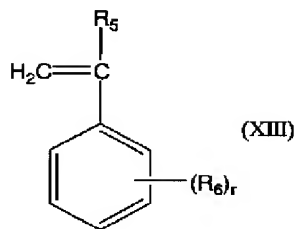
【0079】化合物(XII)の具体例としては、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシ-α-メチルスチレン、p-(テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン、p-(テトラヒドロピラニルオキシ)-α-メチルスチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)-α-メチルスチレン等が

挙げられる。また、これらは1種単独又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0080】また、化合物(XII)と共重合可能な化合物としては、例えば一般式(XIII)

【0081】

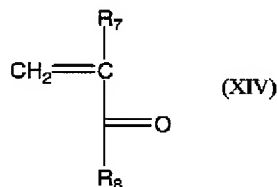
【化25】



【0082】(式中、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $r$ は前記と同じ意味を表す。)で表される化合物や、一般式(XIV)

【0083】

【化26】



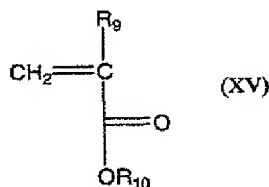
【0084】(式中、 $R_7$ 及び $R_8$ は前記と同じ意味を表す。)等が挙げられる。一般式(XIII)で表される化合物としては、具体的には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン等の置換若しくは無置換のスチレン類が挙げられる。

【0085】一般式(XIV)で表される化合物具体例としては、ブタジエン、3-メチルブタジエン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アルキル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸トープチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸トープチル等のビニル基又は(メタ)アクリロイル基含有化合物が挙げられる。

【0086】また、前記アニオン重合可能な化合物としては、例えば、下記一般式(XV)で表されるアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0087】

【化27】



【0088】式中、 $R_9$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $R_{10}$ は水素原子；メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、トープチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシル基等のC1～C12アルキル基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロペンチルメチル基等の置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基；フェニル、2-クロロフェニル、3-メトキシフェニル、4-メチルフェニル、4-トープトキシフェニル基等の置換基を有していてもよいフェニル基；2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、3-フリル、3-フリル、2-チエニル、3-チエニル、(1,3-ジオキソラン)-4-イル、(1,3-ジオキサン)-4-イル、イミダゾイル、ピリミジニル、トリアジニル基等のヘテロ環基を表す。

【0089】一般式(XV)で表される化合物の具体例としては、アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸トープチル、アクリル酸 $n$ -ヘキシル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-ピリジル、等のアクリル酸エステル化合物；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸トープチル、メタクリル酸 $n$ -ヘキシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸2-ピリジル等のメタクリル酸エステル化合物；等が挙げられる。

【0090】前記アニオン重合法に用いられるアニオン重合開始剤としては、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を例示することができ、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等を例示することができる。有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、アリール化物等を例示することができ、具体的には、エチルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $sec$ -ブチルリチウム、トープチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレンナトリウムジアニオン、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等を挙げることができる。

【0091】スターポリマー(X)のアームポリマーの重合形態としては、例えば、各成分がコポリマー鎖全体に統計的に分布しているランダム共重合体、部分ブロック共重合体、完全ブロック共重合体等が挙げられる。

【0092】これらの共重合体は、例えば、化合物(XI

1) 及びビニル芳香族化合物の添加法等を適宜選択することにより合成することができる。より具体的には、①化合物(XII)とビニル芳香族化合物との混合物を反応系に加えて重合することによりランダム共重合体をどちらか一方の全部をあらかじめ重合しておき、その後、もう一方の混合物を加えて重合を継続する方法や、②どちらか一方の一部を予め重合しておき、その後両者の混合物を加えて重合を継続することにより部分ブロック共重合体を得る方法、③化合物(XII)とビニル芳香族化合物とを反応系に逐次添加して重合を行うことにより完全ブロック共重合体を得る方法等を採用することができる。

【0093】このようにして得られたアームポリマーを分岐ポリマー鎖としてスターポリマーを生成せしめる反応は、アームポリマー合成反応終了後、反応液中へさらに多官能性カップリング剤を添加することにより行うことができる。この反応は通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、有機溶媒中において $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-70^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ の温度で行われ、構造が制御され、且つ分子量分布の狭い重合体を得ることができる。

【0094】得られた共重合体からフェノール性水酸基の保護基を脱離させる反応は、前記重合反応で例示した溶媒の他、メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の多価アルコール類；水等の1種単独又は2種以上の混合溶媒の存在下、塩酸、硫酸、塩化水素ガス、臭化水素酸、p-トルエンスルホン酸、1, 1, 1-トリフルオロ酢酸、一般式： $\text{M}'\text{HSO}_4$  (式中、 $\text{M}'$  はLi、Na、K等のアルカリ金属を表す) で示される重硫酸塩などの酸性試剤を触媒として、室温から $150^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。

【0095】この反応において、溶媒の種類と濃度、触媒の種類と添加量、及び反応温度と反応時間を適当に組み合わせることにより、フェノール性水酸基の保護基が全部又は選択的に一部脱離されて、本発明の狭分散且つ構造の制御されたアルケニルフェノール系スターポリマーを製造することができる。

【0096】その他、スターポリマー(X)は、トリエチルアミン、2-クロロ-2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン/ $\text{TiCl}_4$ 等のカチオン重合開始剤の存在下、化合物(XII)単独、化合物(XII)及び化合物(XII)、又は化合物(XII)と該化合物(XII)と共重合可能な二重結合を有する化合物をカチオン重合し、次に、多官能性カップリング剤を反応させ、得られた共重合体からフェノール性水酸基の保護基を全部又は一部脱離させる方法等によっても製造することができる。

【0097】このようにして得られるスターポリマー(X)の数平均分子量( $M_n$ )は、好ましくは3, 000～1, 000, 000、より好ましくは20, 000

～500, 000である。

#### 【0098】4) 高分子電解質の製造

本発明の高分子電解質は、本発明のスターポリマーにリチウム塩を添加複合させて製造することができる。添加複合させる方法には特に制限はなく、例えば、①スターポリマーにリチウム塩を必要に応じ溶媒に溶解させて均一に混合する方法、②スターポリマーにリチウム塩を添加して常温又は加熱下に機械的に混練する方法、③リチウム塩を溶解した溶液に、スターポリマーを含浸して膜を膨潤させ、これにリチウム塩を均一に複合させる方法等、任意に選択することができる。

【0099】高分子電解質に用いられるリチウム塩としては、これまでリチウム電池用電解質成分として知られている種々のものを選択使用することができる。好ましい具体例としては、 $\text{LiPF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB(Ph)}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{S}$ 、 $\text{LiNH(CF}_3\text{SO}_2)$ 等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0100】また、これらリチウム塩のスターポリマーに対する添加割合は、この共重合体のアルキレンオキサイドユニットに対して、0.005～80モル%、好ましくは0.01～50モル%の範囲である。

【0101】本発明の高分子電解質は、正極集電板と負極集電板との間に、リチウム又はリチウム合金からなる負極と両極間に収容させることによりリチウム電池とすることができる。リチウム電池としては、種々の大きさ、形状のものとすることができるが、特に薄型構造の電池として好適である。

#### 【0102】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記の実施例により何ら制限を受けるものではない。

【0103】(実施例1-1) ポリ(p-ヒドロキシスチレン-b-スチレン)をアームとするスターポリマーの合成

窒素雰囲気下において、トルエン450gとテトラヒドロフラン(以下、「THF」と略す)50gとからなる混合溶媒中に、n-ブチルリチウム(以下、「NBL」と略す)9.8ミリモルを加え、 $-60^{\circ}\text{C}$ に保持しながら、p-tert-ブトキシスチレン(以下、「PTBST」と略す)0.1モルを15分かけて滴下、さらに反応を30分継続し、ガスクロマトグラフィ(以下、「GC」と略す)により反応完結を確認した。次いで、スチレン0.35モルを15分かけて滴下、更に反応を90分継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階で、反応液を少量採取し、メタノールにより反応を停止させた後、GPCにより分析したところ、得られたポリマーは $M_n=10,300$ の単分散ポリマーであった。

【0104】続いて、反応系の温度を $-40^{\circ}\text{C}$ に昇温、保持しながら、ジビニルベンゼン(以下、「DVB」と

略す) 32.4ミリモルを添加し、さらに反応を4時間継続し、GCにより反応完結を確認した。ここで、反応系にメタノールを加えて反応を停止させ、反応液を大量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間減圧乾燥して、白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.5%であった。このスターポリマーのMnは72,000であった。

【0105】得られたポリマー20gをTHF/エタノール=4/1(重量比)に溶解して25%溶液とし、濃塩酸2gを加えて50℃で30時間反応を行った。反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間減圧乾燥して、白色粉体状のポリマー18gを得た。この反応において、反応前後のポリマーの<sup>13</sup>C-NMRを比較したところ、77ppm付近におけるポリ(PTBST)骨格の $\alpha$ -ブトキシ基由来のピークが反応後は消失していた。また、生成したポリマーのMnは65,000であった。以上のことから、共重合反応とその後の脱離反応は設定通りに行われ、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-b-スチレン)をアームとするスターポリマーが生成した事が確認された。

【0106】(実施例1-2)アーム部分にポリエチレンオキシドをグラフトさせたスターグラフトポリマーの合成

実施例1-1で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン-b-スチレン)をアームとするスターポリマー10gを、窒素雰囲気下で200gのTHFに溶解し、 $\alpha$ -ブトキシカリウム16mmolを加えて25℃で1時間攪拌した。反応液を少量採取し、トリメチルシリルクロライドを加えて反応させた後、反応液をn-ヘキサン中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄、乾燥して得られたポリマーを<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、p-ヒドロキシスチレン骨格のヒドロキシル基由来のピークが完全に消失している事が確認された。このことから、p-ヒドロキシスチレン骨格のヒドロキシル基とカリウムが反応してカルバニオンの生成が確認された。

【0107】次いで、反応液にエチレンオキシド4.2gを添加し、65℃で24時間反応した後、酢酸を加えて反応を停止させ、反応液を大量のn-ヘキサン中に投入してポリマーを析出させ、濾取、洗浄して、60℃で5時間減圧乾燥することにより、白色粉体状のポリマー14.2gを得た。生成したポリマーをGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)及び<sup>13</sup>C-NMRで分析したところ、アーム中のp-ヒドロキシルスチレン単位に、Mnが245であるポリエチレンオキシドがグラフトされ、且つ、29重量%のポリエチレンオキシドを含有するスターグラフトポリマーであることがわかった。

【0108】(実施例2-1)ポリ(p-ヒドロキシス

チレン-b-ブタジエン)をアームとするスターポリマーの合成

実施例1-1において、スチレンを用いる代わりに、ブタジエン0.35モル含むTHF溶液(濃度30重量%)とする以外は実施例1-1と同様にしてポリ(p-ヒドロキシスチレン-b-ブタジエン)をアームとするスターポリマーを合成した。

【0109】合成過程で得られたポリマーの分析値は以下のとおりである。

ポリ(PTBST-b-ブタジエン): Mn=6,800

ポリ(PTBST-b-ブタジエン)をアームとするスターポリマー: Mn=47,000

ポリ(p-ヒドロキシスチレン-b-ブタジエン)をアームとするスターポリマー: Mn=42,000

【0110】(実施例2-2)アーム部分にポリエチレンオキシドをグラフトさせたスターグラフトポリマーの合成

実施例2-1で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン-b-ブタジエン)をアームとするスターポリマー10g、 $\alpha$ -ブトキシカリウム28ミリモル、エチレンオキシド7gを用いる以外は実施例1-2と同様にしてグラフト化反応を行い、白色粉体状のポリマー17gを得た。生成したポリマーをGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)及び<sup>13</sup>C-NMRで分析したところ、アーム中のp-ヒドロキシルスチレン単位に、Mnが250であるポリエチレンオキシドがグラフトされ、且つ、41重量%のポリエチレンオキシドを含有するスターグラフトポリマーであることがわかった。

【0111】(実施例3)高分子電解質の製造

実施例1-2で得られたスターグラフトポリマー1gを25mlのメチルエチルケトンに溶解した。この溶液に0.03gのLiClO<sub>4</sub>を溶解したTHF溶液5mlを加え均一に混合することにより、実施例3の高分子電解質溶液を得た。

【0112】(実施例4)高分子電解質の製造

実施例2-2で得られたスターグラフトポリマー1g、0.05gのLiClO<sub>4</sub>を溶解したTHF溶液5mlを用いる以外は実施例3と同様にして、実施例4の高分子電解質溶液を得た。

【0113】(応用例1、2)イオン伝導度の測定

実施例3及び4で得られた溶液をテフロン(登録商標)板上に流延した。試料を室温に24時間放置して溶媒を除去した後、60℃で24時間減圧乾燥して製膜した。この膜はLiClO<sub>4</sub>が均一に分散していた。この膜を白金板にはさみ、周波数5Hz~10MHzのインピーダンスアナライザー(Solartron-1260型)を用いて、複素インピーダンス表示をコンピュータ処理してイオン伝導度を算出した。その結果、実施例

3の高分子電解質では、23℃で $6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、実施例4の高分子電解質では、23℃で $4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0114】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

イオン伝導率が高く、成形性のよい高分子固体電解質に好適なスターポリマー及び高分子電解質が提供される。本発明の高分子電解質を用いることにより、高性能かつ長寿命なリチウム電池を製造することができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J005 AA04 BB01 BB02 BD04  
4J100 AB02Q AB07P AB15R AB16R  
AS01Q AS02Q BA03H BA04P  
FA08 FA19 HA08 HA55 HB52  
HC12 HE07 HE14 HG01 HG03  
HG12 HG14 JA43  
5G301 CA30 CD01  
5H024 EE09 FF23  
5H029 AJ02 AJ14 AM12 AM16 EJ14